

NOVEL SULFUR-CONTAINING AROMATIC (METH)ACRYLATE**B4**

Patent number: JP63316766
Publication date: 1988-12-26
Inventor: IMAI MASAO; others: 02
Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC
Classification:
- **International:** C07C153/11
- **European:**
Application number: JP19870151476 19870619
Priority number(s):

Abstract of JP63316766

NEW MATERIAL: A compound of the formula (m is 0, 1; R is H, methyl; the positions of the substituents are o-, m- and p-positions in the aromatic ring).

EXAMPLE: m-Xylylenedithiol diacrylate.

USE: It is used in optical parts. The compound is thermally homopolymerized or copolymerized together with unsaturated carboxylic acid esters such as diethylene glycol dimethacrylate, or ethylene glycol dimethacrylate to give a sulfur-containing acrylic or methacrylic resin of high refractive index, as maintaining high Abbe index, compared with conventional resins.

PREPARATION: Esterification reaction between o-xylylenedithiol, m-xylylenedithiol or o-benzenedithiol and acryloyl or methacryloyl chloride is carried out in a solvent such as hexane or benzene in the presence of an acid acceptor such as triethylamine to give the compound of the formula.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-316766

⑬ Int.Cl.⁴
 C 07 C 153/11
 // C 08 F 20/38

識別記号
 CGA
 MMU

厅内整理番号
 B-7419-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月26日

8620-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 新規な含硫芳香族(メタ)アクリレート

⑯ 特願 昭62-151476

⑰ 出願 昭62(1987)6月19日

⑱ 発明者 今井 雅夫 神奈川県横浜市瀬谷区橘戸1-11-10
 ⑲ 発明者 金村 芳信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
 ⑳ 発明者 笹川 勝好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
 ㉑ 出願人 三井東庄化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

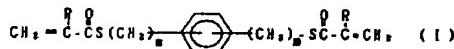
明 素田

1. 発明の名称

新規な含硫芳香族(メタ)アクリレート

2. 特許請求の範囲

一般式 (I)



(式中、mは0または1の整数を表し、Rは水素またはメチル基を表す。また芳香環の置換基の位置はo-位、m-位、p-位を表す。)で表わされる含硫芳香族(メタ)アクリレート。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アクリル樹脂もしくはメタクリル樹脂の原料として有用な新規な含硫芳香族(メタ)アクリレートに関する。

〔従来の技術〕

エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートは、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂の改質、すなわち架橋に利用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者は、アクリル樹脂やメタクリル樹脂をレンズ用などの光学部品用の樹脂として利用することを研究しているが、二官能性モノマー類としてエチレングリコールジアクリレートやジエチレングリコールジメタクリレートを用いると高屈折率は望めず、また一官能性モノマーとしてベンゼンチオールアクリレート、β-ナフタレンチオールメタクリレートを他の二官能性モノマー類と共に重合させ得られる樹脂は可視光内での屈折率の分散が大きく(アッペ数が小さく)利用価値が小さい。

〔問題点を解決するための手段〕

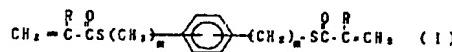
本発明者は、分散を小さく維持しながら屈折率の高度な樹脂を得るために含硫二官能性モノマーの研究を観察行った。

その結果、含硫芳香族(メタ)アクリレートを用いることにより、この目的を達成し得ることを見出し、本発明に到った。

特開昭63-316766(2)

すなわち、本発明は、アクリル樹脂もしくはメタクリル樹脂の原料として有用な、新規な一般式(I)で表される含硫芳香族(メタ)アクリレートを提供するものである。

一般式(I)



(式中、mは0または1の整数を表し、Rは水素またはメチル基を表す。また芳香環の置換基の位置はo-位、m-位、p-位を表す。)

本発明の新規な含硫芳香族(メタ)アクリレートとは具体的には、o-キシリレンジチオールジアクリレート、o-キシリレンジチオールジメタクリレート、m-キシリレンジチオールジアクリレート、p-キシリレンジチオールジメタクリレート、o-ベンゼンジチオールジアクリレート、o-ベンゼンジメタクリレート、m-ベンゼンジチオールジアクリレート、p-ベンゼンジチオールジメタクリレート。

えて反応を進める。反応終了後、反応液を希アルカリ水溶液、次いで水で洗浄し溶媒を留去して、本発明の含硫芳香族(メタ)アクリレートを得ることができる。

(作用)

本発明の含硫芳香族(メタ)アクリレートは単独またはジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステルとともに、加熱重合させることにより従来のジエチレングリコールジアクリレートやエチレングリコールジアクリレートを用いた樹脂に比べ高度のアッペ度を維持しながら高い屈折率を有する含硫アクリル樹脂または含硫メタクリル樹脂を得ることができ、光学部品用に有用である。

(以下余白)

ト、p-ベンゼンジチオールジアクリレートおよびp-ベンゼンジチオールジメタクリレート等が例示される。

これらの化合物はo-キシリレンジチオール、o-キシリレンジチオール、p-キシリレンジチオール、o-ベンゼンジチオール、m-ベンゼンジチオールまたはp-ベンゼンジチオールとアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライドとを、溶媒中で塩酸錯葉剤の存在下でエステル化反応を行うことにより得られる。

すなわち、合成反応は溶媒、たとえばヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどのような原料類と反応性を有しない溶媒中、原料のo-キシリレンジチオール、m-キシリレンジチオール、p-キシリレンジチオール、o-ベンゼンジチオール、m-ベンゼンジチオールまたはp-ベンゼンジチオール1モルに対してアクリル酸クロライドまたはメタクリル酸クロライド2~2.5モルを加え反応液温を-10℃~30℃、好ましくは-10℃~0℃に保ちトリエチルアミンのような塩酸錯葉剤を加

(実施例)

以下、実施例を示す。実施例中の部は重量部を示す。

実施例1

m-キシリレンジチオール11.1部、クロロホルム200部、アクリル酸クロライド13.6部を混合し反応液温-5℃に保ちながらトリエチルアミン15.4部を15分かけて滴下した。滴下終了後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、水洗浄しクロロホルム層を濃縮した。濃縮物はクロマトグラム法で精製して、無色のシロップ状のm-キシリレンジチオールジアクリレート2.7部を得た。

	C	H	S
元素分析値(%)	59.71	4.76	22.10
計算値(%)	60.40	5.07	23.03
(C ₁₁ H ₁₀ O ₂ S ₂ として)			

NMR δ [ppm]

δ = 4.08(s, 4H, -CH₂S-) 5.65(m, 2H, -CH₂-)
6.30(m, 4H, CH₂-) 7.20(s, 4H, 

特開昭63-316766(3)

実施例2

p-ベンゼンジオール 9.2部、クロロホルム 200部、アクリル酸クロライド13.6部を混合し反応液温-10℃に保ちながらトリエチアルミン15.4部を10分かけて滴下した。滴下終了後、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、水洗浄しクロロホルム層を濃縮した。濃縮物はクロマトグラム法で精製して、無色のシロップ状のp-ベンゼンジオールジアクリレート1.6部を得た。融点は66~68℃であった。

	C	H	S
元素分析値(%)	57.57	3.71	25.02
計算値(%)	57.58	4.03	25.62

(C₁₁H₁₀O₂S₂として)

NMR δ_{ppm}

δ = 5.78(m, 2H, -CH₂-) 6.40(m, 4H, -CH₂-)
7.50(s, 4H,

実施例3

実施例1のα-キシリレンジオール11.1部をp-

キシリレンジオール11.1部に代える以外は実施例1と同様に行い無色固体のp-キシリレンジオールジアクリレート3.1部を得た。融点は43~44℃であった。

	C	H	S
元素分析値(%)	60.09	5.26	22.58
計算値(%)	60.40	5.07	23.03

(C₁₁H₁₀O₂S₂として)

NMR δ_{ppm}

δ = 4.10(s, 4H, -CH₂S-) 5.68(m, 2H, -CH₂-)
6.25(m, 4H, CH₂-) 7.20(s, 4H,

実施例4

実施例2のp-ベンゼンジオール 9.2部をα-ベンゼンジオール 9.2部に代える以外は実施例2と同様に行い、無色のシロップ状のα-ベンゼンジオールジアクリレート1.4部を得た。

	C	H	S
元素分析値(%)	57.31	3.84	25.16
計算値(%)	57.58	4.03	25.62

(C₁₁H₁₀O₂S₂として)

NMR δ_{ppm}

δ = 5.80(m, 2H, -CH₂-) 6.42(m, 4H, CH₂-)
7.54(m, 4H,

実施例5

実施例1のアクリル酸クロライド13.6部をメタクリル酸クロライド14.1部に、反応液温-5℃を-10℃に代える以外は実施例1と同様に行い無色のシロップ状のα-キシリレンジオールジメタクリレート1.2部を得た。

	C	H	S
元素分析値(%)	62.58	5.88	21.01
計算値(%)	62.71	5.92	20.93

(C₁₁H₁₀O₂S₂として)

NMR δ_{ppm}

δ = 2.10(m, 6H, CH₂-) 4.10(s, 4H, CH₂S-)
5.66(m, 2H, -C₂H₂) 6.45(s, 2H, -C₂H₂)
7.32(m, 4H,

実施例6

実施例1のα-キシリレンジオール11.1部をα-キシリレンジオール11.1部に、アクリル酸クロ

	C	H	S
元素分析値(%)	62.93	5.80	20.77
計算値(%)	62.71	5.92	20.93

(C₁₁H₁₀O₂S₂として)

NMR δ_{ppm}

δ = 2.09(s, 6H, -CH₂-) 4.09(s, 4H, -CH₂S-)
5.64(m, 2H, -C₂H₂) 6.43(s, 2H, -C₂H₂)
7.35(m, 4H,

実施例7

実施例2のp-ベンゼンジオール 9.2部をα-ベンゼンジオール 9.2部に、アクリル酸クロライド13.6部をメタクリル酸クロライド14.1部に代える以外は実施例2と同様に行い無色のシロップ状のα-ベンゼンジオールジアクリレート1.0部を得た。

特開昭63-316766(4)

	C	H	S
元素分析値(%)	60.12	4.96	23.23
計算値(%)	60.40	5.07	23.03
	(C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S ₂ として)		
NMR δ [ppm]			
δ = 2.15(s, 5H, -CH ₂ -)	5.75(m, 2H, -C ₆ H ₅ -)		
6.53(s, 2H, -C ₆ H ₅)	7.35(m, 4H, 		

参考例 1

m-キシリレンジチオールジアクリレート42部、ジエチレングリコールジメタクリレート18部およびラウロイルバーオキサイド0.01部を混合し均一とした液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成されたモールド型中に注入した。次いで最初30℃で重合を開始し6時間後に70℃になるように徐々に温度を上昇させた。更に80℃で2時間重合した後ガスケットおよびモールドから重合体を取り出した。重合体は更に90℃で2時間重合した。この重合体は屈折率1.59、アッペ数36であり無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

33部とジエチレングリコールジメタクリレート27部にそれぞれ代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 5

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をo-キシリレンジチオールジメタクリレート42部とエチレングリコールジメタクリレート18部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 6

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をm-ベンゼンジチオールジメタクリレート33部とエチレングリコールジメタクリレート27部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

比較例 1

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレ

尚、屈折率およびアッペ数はブルリッヒ型屈折率で20℃で測定した。また加工性は眼鏡レンズ加工用の玉指り機で研削し研削面が良好なもの良(○)とし、目づまりを起こして研削しえないものを不良(×)とし、耐衝撃性は中心厚が2mmの平板を用いてFDA規格に従って鋼球落下試験を行ない割れないものを良(○)とした。

参考例 2

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をp-キシリレンジチオールジアクリレート42部とエチレングリコールジメタクリレート18部に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

参考例 3~4

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をp-ベンゼンジチオールジアクリレート33部とジエチレングリコールジメタクリレート27部に、またはm-ベンゼンジチオールジアクリレート

18部をジエチレングリコールジアクリレート60部単独に代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

比較例 2

参考例1のm-キシリレンジチオールジアクリレート42部とジエチレングリコールジメタクリレート18部をベンゼンジチオールアクリレート30部とエチレングリコールジアクリレート30部に、ラウロイルバーオキサイド0.01部をジクミールバーオキサイド0.01部にそれぞれ代える以外は参考例1と同様に行い重合体を得た。

これらの重合体の屈折率、アッペ数、加工性および耐衝撃性の試験結果を表1に示す。

(以下余白)

表 1

	含硫芳香族不饱和カルボン酸エステル	脂族不饱和カルボン酸エステル	η_d	$\nu \alpha$	加工性	耐衝撃性
参考例1	m-キシリレンジオールジアクリレート	ジエチレングリコールジメタクリレート	1.59	36	○	○
* 2	p-キシリレンジオールジアクリレート	エチレングリコールジメタクリレート	1.59	35	○	○
* 3	p-キシリレンジオールジアクリレート	ジエチレングリコールジメタクリレート	1.60	34	○	○
* 4	m-ベンゼンジオールジアクリレート	ジエチレングリコールジメタクリレート	1.60	34	○	○
* 5	o-キシリレンジオールジメタクリレート	エチレングリコールジメタクリレート	1.58	38	○	○
* 6	m-ベンゼンジオールジメタクリレート	エチレングリコールジメタクリレート	1.60	35	○	○
比較例1	—————	ジエチレングリコールジアクリレート	1.49	58	○	○
* 2	ベンゼンジオールアクリレート	エチレングリコールジアクリレート	1.59	31	○	○

BEST AVAILABLE COPY